

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—34258

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 3/82  
C 08 G 77/02

識別記号

庁内整理番号  
7167—4 J  
7167—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980) 3月10日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ シリカ系被膜用塗布液

川崎市高津区野川3748—8

⑯ 特 願 昭53—107380

⑰ 出 願 昭53(1978) 9月1日

⑱ 発 明 者 中山宗雄  
東京都世田谷区代田4丁目2番  
地28号

⑲ 発 明 者 西村俊博  
川崎市川崎区小田5丁目19番地  
4号

⑳ 発 明 者 中根久

⑱ 発 明 者 戸田昭三  
藤沢市辻堂1718番地—6辻堂団  
地9—5—506

⑲ 発 明 者 堀田義夫  
大和市草柳2丁目24—46

⑲ 発 明 者 湊光郎  
川崎市高津区下作延1329番地

㉑ 出 願 人 東京電子化学株式会社  
川崎市中原区中丸子251番地

㉒ 代 理 人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 シリカ系被膜用塗布液

2. 特許請求の範囲

1. アルコキシシランと低級カルボン酸とアル  
コールの混合物を、有機酸系反応促進剤の存在  
下で反応させて得た反応生成物からなるシリカ  
系被膜用塗布液。

2. 有機酸系反応促進剤が、原料として用いら  
れる低級カルボン酸よりも小さい解離指数をも  
つ有機カルボン酸である特許請求の範囲第1項  
記載のシリカ系被膜用塗布液。

3. 有機酸系反応促進剤の有機カルボン酸がギ  
酸、シユウ酸、クエン酸、マロン酸、サリチル  
酸、ピクリン酸、フタル酸、マレイン酸、クロ  
ル酢酸又はフルオール酢酸である特許請求の範囲  
第2項記載のシリカ系被膜用塗布液。

4. 有機酸系反応促進剤が有機スルホン酸であ  
る特許請求の範囲第1項記載のシリカ系被膜用

塗布液。

5. 有機スルホン酸がベンゼンスルホン酸、ト  
ルエンスルホン酸又はナフタリンスルホン酸で  
ある特許請求の範囲第4項記載のシリカ系被膜  
用塗布液。

6. 反応生成物にガラス質形成剤又は有機高分  
子膜形成剤を添加してなる特許請求の範囲第1  
項記載のシリカ系被膜用塗布液。

7. アルコキシシランとカルボン酸とアルコー  
ルの混合物に有機酸系反応促進剤を加え、反応  
液中のアルコキシシラン及びカルボン酸の含有  
量がそれぞれ当初の20重量%以下になるまで  
反応させることを特徴とするシリカ系被膜用塗  
布液の製造方法。

8. アルコキシシランとカルボン酸とアルコー  
ルの混合物を、有機酸系反応促進剤の存在下で  
反応させて得た反応混合物を、基体上に塗布し、  
熱処理することからなるシリカ系被膜の形成方  
法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なシリカ系被膜用塗布液、その製造方法及びそれを使用して基体上にシリカ系被膜を形成する方法に関するものである。

基体上にシリカ系被膜を形成する方法としては、気相成長法と塗布法が知られており、前者が一般的に行われているが、この方法は特殊な装置を必要とする。処理すべき基体の大きさに制限がある、大量生産が困難である、有機物と無機物の混合被膜の同時形成がむずかしいなどの欠点を有するため、近年、より簡便な方法として後者が注目されるようになってきた。

しかし、塗布法は、例えば粒子状のシリカ及びガラスを高分子化合物と共に溶媒に分散させて基体上に塗布する場合など、液中で沈殿を生じやすい、被膜の膜厚が不均一になりやすい、薄い被膜においてはピンホールを生じやすいなどの欠点があり、工業的に実施する方法としては、まだ満足すべきものとはいえない。このような欠点を改善するために、粒子状シリカの代わりにカルボン酸と

ハロゲン化シランとアルコールとの反応生成物を用いる方法が提案されている（特公昭52-16488号公報、特公昭52-20825号公報）。この方法では、被膜形成成分が溶液状となつているため沈殿を生じたり、被膜が不均一になるとは避けられるが、ハロゲン化シランを用いる必要上、被膜用塗布液中にハロゲン化水素、酢酸ハライドなどのハロゲン化合物が副生するのを免れない。このハロゲン化合物は、それを完全に除去すれば所望の反応が進行しないし、また多量に存在すれば溶液の安定性が低下し、ゲル化をもたらし原因となるため、反応中はその濃度を所定範囲内に制御しなければならないという不便がある上に、最終的に得られる反応液中にこれが存在すると塗布の際又は加熱の間に基体を腐食するという問題をもたらす。

したがって、この種の塗布液の製造については、形成反応が円滑に進行し、しかもハロゲン化合物を含まない状態の塗布液を生成する方法の出現が要望されていた。

本発明者らは、このような要望にこたえるべく鋭意研究を重ねた結果、前記のハロゲン化シランの代わりにアルコキシシランを用い、反応促進剤の存在下で反応させることによりその目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明はアルコキシシランと低級カルボン酸とアルコールの混合物を、有機酸系反応促進剤の存在下で反応させて得た反応生成物からなるシリカ系被膜用塗布液を提供するものである。

本発明に使用するアルコキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン及びこれらの混合物をあげることができる。また、低級カルボン酸としては、例えば氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸など炭素数2〜7の脂肪酸又はその無水物をあげることができる。次にアルコールとしては、例えばメチルア

ルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール及びこれらの混合物をあげることができる。さらに、上記の3成分を反応させるための有機酸系反応促進剤としては、原料の低級カルボン酸よりも解離定数(pKa)が小さい、好ましくはpKa 4.0以下の有機カルボン酸例えばギ酸、シュウ酸、クエン酸、マロン酸、サリチル酸、ピクリン酸、フタル酸、マレイン酸、クロル酢酸、フルオル酢酸など、あるいは有機スルホン酸類例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸などが用いられる。この有機酸系反応促進剤は、所望ならば非ハロゲン含有無機酸と併用することもできる。

本発明の塗布液を製造するには、所定のアルコキシシランと所定の低級カルボン酸と所定のアルコールとを混合し、この中へ所定の反応促進剤を添加する。これにより、発熱反応が起り、次第に低級カルボン酸エステルとヒドロキシシランが生成する。そして、反応開始2〜5時間でアルコキ

シシランが消失し、低級カルボン酸の量も次第に減少して、室温で2~5日間経過後は、その量が当初の20重量%以下になる。この際、反応温度を50~70℃に高めると、この反応時間は短縮される。

このようにして、ヒドロキシシシラン、低級カルボン酸エステル及びアルコールを主成分として含有する反応生成物が得られる。

この際に用いられる各成分の使用割合としては、アルコキシシシラン1モル当り、低級カルボン酸2~5モル、アルコール2~10モルの範囲が選ばれる。好適な割合は、アルコキシシシラン1モル当り、低級カルボン酸4モル、アルコール4~8モルである。また、反応促進剤の添加量としては、アルコキシシシランの重量に基づき0.1~20重量%の範囲が好ましい。

これらの成分間の反応経過は、反応液のガスクロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトル分析などによつて追跡することができる。そして、反応液中の低級カルボン酸含有量が、当初の20重量

%以下になつたとき、室温大気中でなめらかではじきのない、厚さが一定な被膜を形成しうる安定な塗布液が得られる。

アルコキシシシランは、強酸により加水分解すると、安定性の低い、ゲル化しやすい反応液を生じ、また水やカルボン酸では加水分解しにくいという性質を有している。さらに、アルコキシシシランと低級カルボン酸とアルコールの混合物に、反応促進剤を加えずに放置した場合、熱を加えてもなかなか反応は進行せず、反応液中にはアルコキシシシランと低級カルボン酸が多量に残存する。そして、このようにアルコキシシシラン及び低級カルボン酸が多量に残っている反応液を、塗布液として用いると、これを塗布する際、基板表面ではじきを生じ、均一な被膜を形成することができない。したがつて、本発明においては、アルコキシシシランと低級カルボン酸とアルコールとの混合物を、所定の有機酸系反応促進剤の存在下で反応させることが必要である。この反応促進剤を添加するには、このものが液状であれば、アルコキシシシランと低

級カルボン酸とアルコールとの混合物中にそのまま加えるのが、作業性の点で好ましい。しかし、特に反応促進剤が固体状態で溶解しにくい場合などでは、これをあらかじめ、アルコール又は低級カルボン酸に溶解しておき、これをアルコキシシシランと混合するのが有利である。

前記のようにして得られた反応混合物は、次に必要に応じ有機溶剤を加えて濃度を調整し、0.2~1.0μのふるい目のフィルターを通してろ過したのち、塗布液として使用される。

この際、濃度調整に用いる有機溶剤の例としては、メチルアルコール、エチルアルコールのようなアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンのようなケトン類、多価アルコール類そのエーテル類及びこれらの混合物などをあげることができるが、アルコール類又はアルコール類を主体とした混合溶剤が好ましい。

本発明の塗布液には、所望に応じガラス質形成

剤又は有機高分子膜形成剤を加えることができる。このガラス質形成剤としては、アルコールとエステルを主成分とする有機溶剤に可溶な化合物で、熱処理によりガラス化されるもの、例えば  $P_2O_5$ 、 $H_3PO_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $H_4P_2O_7$ 、 $(RO)_3P$ 、 $(PO)_2POH$ 、 $(RO)_3PO$ 、 $RP(OR')_2$ 、 $R_2P(OH)$ 、 $R_2PO(OH)$ 、 $RPO(OH)_2$  のようなリン化合物、 $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 、 $(RO)_3B$ 、 $RB(OR')_2$ 、 $R_2BOR'$ 、 $RB(OH)_2$ 、 $R_2BOH$ 、 $R_3B$ 、 $(RBO)_n$ 、 $(R_2B)_2O$  のようなホウ素化合物、 $H_3AsO_3$ 、 $H_3AsO_4$ 、 $(RO)_3As$ 、 $(RO)_2AsOH$ 、 $RAAs(OR')_2$ 、 $RAAsH_2$ 、 $R_2AsH$ 、 $R_3As$ 、 $RAAsO$ 、 $(R_2As)_2O$ 、 $R_3AsO$ 、 $RAAs(OH)_2$ 、 $RAAsO(OH)_2$ 、 $R_2As(OH)$  のようなヒ素化合物、 $H_3SbO_4$ 、 $H_3SbO_3$ 、 $H_3Sb_2O_7$ 、 $H_5Sb_3O_{10}$ 、 $(RO)_3Sb$ 、 $(RO)_2Sb(OH)$ 、 $RSb(OR')_2$ 、 $R_3Sb$ 、 $RSbO$ 、 $(R_2Sb)_2O$ 、 $R_3SbO$ 、 $R_2SbO(OH)$ 、 $RSbO(OH)_2$  のようなアンチモン化合物、 $Zn(OCOCH_3)_2$ 、 $Zn(OR)_2$  のような亜鉛化合物、 $Pb(OCOCH_3)_4$ 、 $Pb(OR)_4$  のような鉛化合物、 $R_2Ga(OH)$ 、 $RGa(OH)_2$  のようなガリウム化合物

(ただし上記の式中の R、R' はアルキル基又はアリール基) 及びこれらの混合物などが用いられる。また、有機高分子膜形成剤としては、アルコールとエステルを主成分とする有機溶剤に可溶で、ヒドロキシシランと相溶性を有する高分子化合物、例えばポリ酢酸ビニル、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、エチルセルローズ、セラック、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂及びこれらの混合物などが用いられる。

本発明のシリカ系被膜用塗布液は、通常、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 換算濃度で 1~20 重量% に調整して使用に供される。また、ガラス質形成剤を加える場合は、シリカに対して 10~500 重量% の濃度で、有機高分子膜形成剤を加える場合は、塗布液の粘度と形成される被膜の厚さの関係を考慮し、シリカに対して 10~500 重量% の濃度で用いるのがよい。

本発明の塗布液を施すのに適した基体としては、

る。

他方、本発明の塗布液を使用すると、0.05~20  $\mu$  の膜厚で、平滑かつ均一な、しかもピンホールのない連続性被膜を簡単に形成させることができる。したがって、表面に段差 (凹凸) を有する基体に塗布した場合でも、表面を平滑化することができ、配線交差部で断線を引き起こしたり、またそれが原因で歩留低下、信頼性低下をもたらすことがないので、電子部品用の多層配線の絶縁膜として好適である。また、形成された被膜は、耐摩耗性及び耐薬品性が優れているところから、アルミニウム、鉄、銅、銀、金、ステンレス鋼、黄銅などの金属類、それらのめつき面、あるいはゼラチン、ポリエステルなどの高分子被膜の表面に塗布し、保護するものとしても好適である。さらに、半導体やガラス板に塗布すると、ナトリウムイオンなどの妨害不純物を捕捉するという作用を示すことから、表面安定化膜 (パッシベーション膜) として用いることもできる。そのほか、液晶セル用の配向膜、静電防止膜、半導体用ドーパント

特開昭55-34258(4)

アルコールとエステルを主成分とする有機溶剤に侵されない材料、例えばガラス、セラミックス、マイカ、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、アルミニウム、銅、鉄、銀、金、ステンレス鋼、黄銅、マイラー、ゼラチン、ポリエステル、ポリイミドなどがあげられる。

本発明の塗布液をこれらの基体に塗布するには、スピンナー法、浸せき引上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、ロールコート法、刷毛塗り法など慣用の方法を用いて行うことができる。このようにして、塗布したのち、通常は空气中、150℃以上の温度で熱処理すれば、シリカ被膜、シリカ系ガラス被膜あるいはシリカ系ガラス高分子被膜が形成される。

本発明によると、原料中及び生成物中にハロゲン化合物が全く存在せず、また反応促進剤の添加量によつて反応進行状態を制御できるため、得られる塗布液はロットの差がなく安定なものとなるし、塩化水素や酢酸クロリドなどの副生成物を伴わないため、工程の簡略化が可能となるという利点があ

膜などとしても好適である。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

オルトケイ酸メチル 152 g と水酢酸 240 g とメチルアルコール 128 g との混合物に、室温でかきまぜながらシュウ酸 10 g を加え反応させる。この際、発熱反応を起して反応が進行し、液温は約 40℃ に上がるので、そのまま 3 時間かきまぜたのち、室温で 3 日間放置する。この反応液中には、多量の酢酸メチルとヒドロキシシランの存在することが確かめられた。

反応経過をガスクロマトグラフィーによつて分析し追跡した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

成 分	反応液組成 (重量%)			
	シユウ酸 添加時	3時間後	24時間後	72時間後
オルトケイ酸メチル	25.3	0	0	0
氷 酢 酸	44.7	44.2	27.4	3.5
メチルアルコール	30.0	40.2	38.6	34.0
酢酸メチル	0	15.6	34.0	62.5

72時間後の反応液の固形分濃度は12.5重量%であつた。

また、比較のために、反応促進剤すなわちシユウ酸を加えずに前記と同様の処理を行い、10日間放置したところ、反応液の組成は、オルトケイ酸メチル3.9重量%、氷酢酸37.4重量%、メチルアルコール41.0重量%、酢酸メチル17.7重量%であつた。

次に前記のようにして得られた固形分濃度12.5重量%の72時間経過後の反応液にエチルアルコールを加えて、濃度5.9重量%に調整し、0.45μ

エッチング速度 30 Å/秒 (1モルHF、25°C)

#### 実施例 2

オルトケイ酸エチル208gと氷酢酸240gとエチルアルコール184gとを混合し、この中へマレイン酸15.0gをかきまぜながら添加する。この際、発熱反応を起し、液温は約50°Cに上昇する。液温50°Cにおいて5時間かきまぜたのち、室温で3日間放置したところ、オルトケイ酸エチルは2時間で消失し、氷酢酸は24時間で最初の1/7以下に減少し、多量の酢酸エチルとヒドロキシシランの生成が認められた。

反応経過をガスクロマトグラフィー分析で追跡した結果を第2表に示す。

第 2 表

成 分	反応液組成 (重量%)		
	マレイン酸 添加時	5時間後	24時間後
オルトケイ酸エチル	32.2	0	0
氷 酢 酸	35.4	26.0	5.0
エチルアルコール	32.4	41.2	38.3
酢酸エチル	0	32.8	56.7

特開昭55-34258(5)

のフィルターを用いてろ過し、シリカ被膜用塗布液を調製する。

このようにして得られた塗布液をスピナーを用いてガラス板上に塗布し、200°Cで30分間次に500°Cで30分間熱処理したところ以下に示すシリカ膜が得られた。

回転数 (r.p.m.)	膜厚 (Å)
1,000	2,200
2,000	1,300
3,000	1,000
4,000	800
5,000	700
6,000	650

また、この被膜の物理的性質は次のとおりである。

屈折率	1.44
誘電率	4.0
熱膨張係数	$5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
シート抵抗	$1 \times 10^{15} \Omega/\square$ (膜厚2,200Å)

24時間経過後の反応液の固形分濃度は、11.87重量%であつた。

この反応液にエチルアルコールを加えて濃度11.0重量%に調整したのち、0.45μのフィルターを用いてろ過し、シリカ被膜用塗布液を調製した。

この塗布液をスピナーを用いてシリコン基板上に塗布し、200°Cで30分、700°Cで30分熱処理したところ、以下に示すシリカ被膜が得られた。

回転数 (r.p.m.)	膜厚 (Å)
1,000	4,200
2,000	3,000
3,000	2,400
4,000	1,800
5,000	1,600
6,000	1,500

このようにして形成されたシリカ被膜の物理的性質は実施例1のものとほとんど同様であつた。

### 実施例 3

オルトケイ酸プロピル 264g とプロピオン酸 296g とプロピルアルコール 240g とを混合し室温でかきまぜながらサリチル酸 10.0g を加える。この際、発熱反応を起こして反応は進行し液温は約 40℃ に上昇する。そのまま 3 時間かきまぜ続けたのち、かきまぜをやめて室温で 4 日間放置する。この溶液の組成をガスクロマトグラフィー分析によつて測定すると約 4 時間でオルトケイ酸は消失し、プロピオン酸は 4.0g までに減少していることがわかった。このときの反応液の固形分濃度は 11.8 重量% であった。上記の反応液にメチルアルコールとアセトン 3 : 1 の割合に混合した液を加えて濃度 5.90% に調整し、五酸化リン 0.5g を溶解し、0.45 μ のフィルターによつてろ過を行つてシリカーリンガラス被膜用塗布液を製造した。

このようにして得られた塗布液を浸せき引き上げ法によつてガラス基板に塗布し、150℃ 15 分および 500℃ 30 分間熱処理したところ次のよう

テルとヒドロキシシランが生成している。

この溶液の固形分濃度は 11.0% であった。

上記の反応液にエチルアルコールと酢酸エチルとアセトンを 2 : 1 : 1 の割合に混合した液を加えて 8.0% 重量% に調整し無水ホウ酸 5g を溶解し 0.45 μ フィルターによつてろ過を行つて、シリカーリン-ボロンガラス被膜用塗布液を製造する。このようにして得られた塗布液を浸せき引き上げ法によつてフォトリソプロセスに用いるガラス乾板上(ゼラチン-銀塩によるパターン形成されたネガ)に塗布し 200℃ 30 分間熱処理したところ次のようなシリカ系ガラス被膜が得られた。

引き上げ速度 (cm/分)	膜厚 (Å)
20	1,200
30	1,500
40	1,700

この被膜は SiO<sub>2</sub> と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 成分が均質に分布し Si-O-Si、P-O-P、B-O-B、Si-O-P、Si-O-B、Si-O-P-O-B 単位で網目構造を形成しているものと思われる。

特開昭55-34258(6)

なシリカーリンガラスの被膜が得られた。

引き上げ速度 (cm/分)	膜厚 (Å)
20	700
30	850
40	950

このようにして得られた被膜は SiO<sub>2</sub> と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 2 成分が均質に分布し、Si-O-Si、P-O-P、Si-O-P 単位で網目構造を形成していると思われる。この被膜の物理的性質は次のとおりである。

エッチング速度	300 Å/秒 (1モルHF)
絶縁耐圧	2 × 10 <sup>6</sup> V/cm
熱膨張係数	35 × 10 <sup>-7</sup> /°C
比抵抗	1 × 10 <sup>14</sup> Ω/□ (膜厚 1000Å)

### 実施例 4

オルトケイ酸ブチル 320g と氷酢酸 232g とメチルアルコール 128g とを混合し室温でかきまぜながらピクリン酸 10.0g を加える。この際、発熱反応によつて反応は進行し液温は約 40℃ まで上昇する。そのままかきまぜ続けたのち、室温で 4 日間放置する。反応溶液中にはマレイン酸エス

乾板上に塗布された被膜(厚さ 1200~1700Å)の硬度は、鉛筆硬度(引きかき強度)で 9H まで異状なく本被膜の塗布されていない乾板の鉛筆硬度 7H より硬度は増していた。また、紫外線吸収も少く波長 400~700nm において透過率減少は 5% であった。

### 実施例 5

オルトケイ酸メチル 152g と氷酢酸 240g とエチルアルコール 128g とを混合し、室温でかきまぜながらパラトルエンスルホン酸 10.0g を加えると発熱反応によつて反応は進行し液温は約 45℃ に上昇する。そのまま 5 時間かきまぜ続けたのち、室温で 3 日間放置する。反応液中には多量の酢酸エチルとヒドロキシシランが生成している。この反応液の氷酢酸の残存量をガスクロマトグラフィー分析によつて測定すると 5.5% でありこの反応液の固形分濃度は 11.5% であった。

上記の反応液にエチルアルコールを加えて 5.9 重量% に濃度調整を行いシリカ用塗布液とする。

この塗布液を 100cc に五酸化リン、無水ホウ酸、

オルトヒ酸、三塩化アンチモンをそれぞれ3gずつ溶解して0.2μのフィルターでろ過しそれぞれシリカーリン塗布液、シリカーボロン塗布液、シリカヒ酸塗布液、シリカーアンチモン塗布液を製造する。

これらの塗布液をN型またはP型シリコン ( $10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>) にスピンナー法によつて4,000 r.p.m. で塗布し、200℃ 30分加熱しさらに1,200℃で拡散を行つた。拡散後沸騰20%水溶液によつてシリカ系ガラス被膜(ドーブドオキサノ膜)を除去し表面比抵抗を測定すると次のとおりである。

	抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	拡散時間	拡散雰囲気
リン	5.0	1	N <sub>2</sub>
ボロン	8.0	1	N <sub>2</sub>
ヒ素	10	10	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> =4:1
アンチモン	20	10	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> =4:1

#### 実施例6

オルトケイ酸ブチル320gと無水酢酸240gとメチルアルコール128gを混合し室温でかきまぜ

ながらクエン酸5g加えると発熱反応によつて反応は進行し液温は約40℃まで上昇する。液温をさらに50℃まで上げて5時間かきまぜたのち、室温で3日間放置する。

反応液中には、酢酸ブチルとヒドロキシシランが生成されている。

この反応液の固形分濃度は11.6%であつた。

反応液にメチルアルコールとエチレングリコールモノメチルエーテルを重量比2:1の割合で混合した液を加えて濃度30重量%に調整する。

この溶液に五酸化リン5.0gとホウ酸5.0gとブチラル樹脂(重合度2,000)10.0gを溶解し0.45μのフィルターによつてろ過を行つて、シリカ系ガラス-高分子被膜用塗布液を製造する。このようにして得られた塗布液を金めつきされた銅板にスプレー法によつて、2μの厚さに塗布し250℃1時間熱処理を行つたところシリカ系ガラス-高分子被膜が得られた。この被膜は、SiO<sub>2</sub>とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と高分子が均質に分布し網目構造を形成しているものと思われる。したがつてア

ルコールとエステルを主成分とする有機溶剤に対して耐溶剤性を示し、また塩酸、硝酸、硫酸などに対しても耐酸性を示した。また密着性、耐摩耗性が優れていることから金属を保護する被膜として効果的であつた。

特許出願人 東京電子化学株式会社

代理人 阿 形 明

#### 手 続 補 正 書

昭和53年11月25日

特許庁長官  
特許庁審判官  
特許庁審査官  
館 谷 善 二 殿

2 番 第 2 号

#### 1. 事件の表示

昭和53年 特許願 第107380号

#### 2. 発明の名称

シリカ系被膜用塗布液

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子251番地

氏 名 東京電子化学株式会社

代表者 伊 藤 毅 雄

#### 4. 代 理 人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7182) 弁理士 阿 形 明

電話 (571) 9920番

#### 5. 補正命令の日付

自 発

#### 6. 補正により増加する発明の数

0

#### 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



## 8. 補正の内容

- (1) 明細書第3ページ第8行目の「要とする。」を、「要とする、」に訂正します。
- (2) 同第6ページ第2行目の「エチレングリコール」の次に「、ニチレングリコールモノエーテル」を加入します。
- (3) 同第6ページ第5行目の「低級カルボン酸よりも」の次に「小さい」を加入し、同第6行目の「が小さい」を削除します。
- (4) 同第6ページ第6行目の「 $pK_a$  4.0 以下の」を、「4.0 以下の解離定数をもつ」に訂正します。
- (5) 同第6ページ末行の「反応開始」の次に「後」を加入します。
- (6) 同第9ページ下から5行目の「多価アルコール類」の次に「、」を加入します。
- (7) 同第12ページ下から5行目の「全く存在せず」を、「全く存在しないことも可能であり」に訂正します。
- (8) 同第16ページ下から2行目の「熱膨張係数」を、「線膨張係数」に訂正します。
- (9) 同第19ページ第9行目の「オルトケイ酸」を、「オルトケイ酸プロピル」に訂正します。
- 04 同第20ページ下から8行目の「比抵抗」を、「シート抵抗」に訂正します。
- 04 同第20ページ末行～同第21ページ第1行目の「マレイン酸エステル」を、「酢酸メチル、酢酸ブチル、ブチルアルコール」に訂正します。
- 04 同第21ページ第5行目の「調整し」の次に「五酸化リン5%と」を加入します。
- 03 同第22ページ下から7行目の「エチル」の次に「、酢酸メチル」を加入します。
- 04 同第22ページ下から5行目の「55%」を、「55%」に訂正します。
- 04 同第23ページ第1行目の「三塩化アンチモン」を、「トリフェニルアンチモン」に訂正します。
- 04 同第23ページ第10～11行目の「(ドーブドオキサノ一膜)」を、「(ドーブドオキサイド膜)」に訂正します。
- 04 同第24ページ第5行目の「酢酸ブチル」の次に「、酢酸メチル」を加入します。
- 04 同第24ページ第10行目の「30重量%」を、「3.0重量%」に訂正します。



昭 56 2.25 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 53 年特許願第 107380 号(特開昭  
55-24258 号 昭和 55 年 1 月 10 日  
発行公開特許公報 55-243 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C09D 3/82		7167 4J
C08G 77/02		7167 4J

8.補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正します。
- (2) 明細書第6ページ第9行目の「、クロル酢酸、フルオル酢酸」を削除します。
- (3) 同第10ページ第8行目の「 $H_2BO_3 \cdot (RO)_2B$ 」を「 $H_2BO_3 \cdot (RO)_2B$ 」に訂正します。
- (4) 同第13ページ末行の「半導体用ドーブオキシド」を「半導体用ドーブドオキサイド」に訂正します。
- (5) 同第23ページ第9行目の「沸酸」を「フツ酸」に訂正します。

手続補正書

昭和 55 年 1 月 10 日

特許庁長官 島田 春樹 殿  
特許審判官  
特許手続係

1. 事件の表示

昭和 53 年 特許願 第 107380 号

2. 発明の名称

シリカ系被膜用塗布液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県川崎市中原区中九子251番地

氏 名 東京電子化学株式会社

代表者 伊 藤 毅 雄

4. 代 理 人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7182) 弁理士 阿 形 明

電 話 (571) 9920番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄  
及び発明の詳細な説明の欄



特許請求の範囲

1. アルコキシシランと低級カルボン酸とアルコールの混合物を、有機酸系反応促進剤の存在下で反応させて得た反応生成物からなるシリカ系被膜用塗布液。
2. 有機酸系反応促進剤が、原料として用いられる低級カルボン酸よりも小さい解離指数をもつ有機カルボン酸である特許請求の範囲第1項記載のシリカ系被膜用塗布液。
3. 有機酸系反応促進剤の有機カルボン酸が酢酸、シュウ酸、クエン酸、マロン酸、サリチル酸、ピクリン酸、フタル酸又はマレイン酸である特許請求の範囲第2項記載のシリカ系被膜用塗布液。
4. 有機酸系反応促進剤が有機スルホン酸である特許請求の範囲第1項記載のシリカ系被膜用塗布液。
5. 有機スルホン酸がベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸又はナフタリンスルホン酸である特許請求の範囲第4項記載のシリカ系被膜用塗布液。

6. 反応生成物にガラス質形成剤又は有機高分子膜形成剤を添加してなる特許請求の範囲第1項記載のシリカ系被膜用塗布液。

7. アルコキシシランとカルボン酸とアルコールの混合物に有機酸系反応促進剤を加え、反応液中のアルコキシシラン及びカルボン酸の含有量がそれぞれ当初の20重量%以下になるまで反応させることを特徴とするシリカ系被膜用塗布液の製造方法。

8. アルコキシシランとカルボン酸とアルコールの混合物を、有機酸系反応促進剤の存在下で反応させて得た反応混合物を、基体上に塗布し、熱処理することからなるシリカ系被膜の形成方法。